ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 26 JUILLET 1937.

PRÉSIDENCE DE M. EMMANUEL LECLAINCHE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le bureau un Volume intitulé Charles Flahault (1852-1935).

M. **G. Bouligand**, par l'organe de M. **E. Cartan**, fait hommage à l'Académie d'un ouvrage qu'il vient de publier sous le titre *Structure des théories. Problèmes infinis*.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Gaston et Albert Daniel. *Arts et techniques de la santé.*

2° *Archives de Neurologie*, Bucarest. Directeur : D. Paulian. 1re Année, nos 1 et 2 (présenté par M. A. Guilliermond).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les solutions d'un système d'équations linéaires aux différences finies du premier ordre à coefficients constants.* Note (1) de M. **Nikola Obrechkoff**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Nous étudions le comportement asymptotique des solutions des équations

$$(1)\qquad y_u(n+1)=\sum_{i=1}^{r} a_{ui}y_i(n)+f_u(n)\qquad (u=1, 2, \ldots, r),$$

(1) Séance du 28 juin 1937.

où a_{ui} sont des nombres donnés. Dans ses importants travaux ([2]) M. Fréchet a résolu complètement la question dans le cas où les nombres $a_{ui}^{(n)}$, définis par $a_{ui}^{(n)} = \sum_{s=1}^{r} a_{us}^{(n-1)} a_{si}$, $a_{ui}^{(1)} = a_{ui}$, restent bornés. Ce cas est en relation intime avec la théorie des probabilités en chaîne. Dans cette Note, nous considérons le cas général en ne faisant aucune restriction sur les nombres a_{ki}. Posons

$$\varphi_u(z) = \sum_{n=1}^{\infty} z^{n-1} y_u(n), \qquad F_u(z) = \sum_{n=1}^{\infty} z^n f_u(n).$$

Multiplions les équations (1) par z^{n-1} et sommons les résultats pour $n = 1$, 2, ... On obtient ainsi le système

$$(2) \quad -\varphi_u(z) + z\sum_{i=1}^{r} a_{ui}\varphi_i(z) = -y_u - F_u(z), \qquad y_u(1) = y_u \qquad (u = 1, 2, \ldots, r).$$

Désignons par $D(z)$ le déterminant $|\alpha_{ij}|$, où $\alpha_{ii} = z a_{ii} - 1$, $\alpha_{ij} = z\alpha_{ij}$, et par $D_{sk}(z)$ la quantité adjointe de α_{sk} dans $D(z)$. De (2) on tire

$$(3) \qquad \varphi_u(z) = -\sum_{s=1}^{r} [y_s + F_s(z)] \frac{D_{su}(z)}{D(z)}.$$

Soient $\alpha_1, \ldots, \alpha_m$ les racines de l'équation $\Delta(z) = z^n D(1/z) = 0$, dont les ordres de multiplicité sont égaux à $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_m$. On aura

$$(4) \qquad \frac{D_{su}(z)}{D(z)} = \sum_{\mu=1}^{m} \sum_{i=1}^{\lambda_\mu} \frac{A_{\mu i}^{(s,u)}}{(1-\alpha_\mu z)^i},$$

d'où et de (3) on obtient pour

$$(5) \quad y_u(n) = -\sum_{s=1}^{r} y_s \sum_{\mu=1}^{m} \sum_{i=1}^{\lambda_\mu} A_{\mu i}^{(s,u)} A_{n-1}^{i-1} \alpha_\mu^{n-1} - \sum_{s=1}^{r} \sum_{\mu=1}^{m} \sum_{i=1}^{\lambda_\mu} A_{\mu,i}^{(s,u)} \sum_{h=1}^{n-1} A_{h-1}^{i-1} \alpha_\mu^{h-1} f_s(n-h),$$

où $A_\mu^\nu = \binom{\mu+\nu}{\mu}$. De cette formule on tire les théorèmes suivants :

([2]) M. Fréchet, *Publications de la Faculté des Sciences de l'Université Masaryk*, fasc. **178**, 1933, Brno, p. 1-24, et *Étude du comportement asymptotique des solutions d'un système d'équations linéaires non homogène aux différences du premier ordre à coefficients constants* [*Bull. Soc. Math. Pol.* (sous presse)].

I. *Supposons que* $\Delta(z) = 0$ *a seulement une racine* α_m *de plus grand module, dont la multiplicité est égale à* λ_m. *Supposons encore que les séries* $\sum_1^\infty z^n f_s(n)$ *soient sommables* $(C, \lambda_m - 1)$ *pour* $z = 1/\alpha_m$ *avec les sommes* $F_s(1/\alpha_m)$. *Alors le rapport* $y_u(n)/\alpha_m^{n-1} n^{\lambda_m - 1}$ *tend vers la limite*

$$-\frac{1}{(\lambda_m - 1)!} \sum_{s=1}^{r} A_{m,\lambda_m}^{(s,u)} \left[y_s + F_s\left(\frac{1}{\alpha_m}\right) \right].$$

II. *Désignons par* $\alpha_m, \ldots, \alpha_{q+1}$ *les zéros de* $\Delta(z)$ *d'ordre le plus élevé* g *et de plus grand module. Supposons que les séries* $\sum_1^\infty z^n f_k(n)$, $k = q+1, \ldots, m$, *soient sommables* $(C, g-1)$ *avec les sommes* $F_k(1/\alpha_m)$. *Alors la suite*

$$\frac{1}{A_n^{\delta+g-1}} \sum_{\nu=1}^{n} A_{n-\nu}^{\delta-1} \frac{y_k(\nu)}{\alpha_m^{\nu-1}}, \qquad 1 \leq k \leq r, \qquad \delta > 0$$

tend vers une limite déterminée.

Considérons maintenant le cas où $f_k(n)$ sont des polynomes de degré au plus égal à m, $f_k(n) = \alpha_{km} n^m + \ldots$. En se basant sur la formule de Cauchy on obtient

$$y_a(n) = -\frac{1}{2\pi i} \int_C \sum_{s=1}^{r} [y_s + F_s(z)] \frac{D_{sa}(z)}{D(z)} \frac{dz}{z^n}.$$

En choisissant convenablement le contour C d'intégration, on démontre :

III. *Supposons que les zéros de* $\Delta(z)$ *soient en module* < 1. *Le rapport* $y_k(n)/n^m$ *tend vers la limite*

$$-\sum_{s=1}^{r} \alpha_{sm} \frac{D_{sk}(1)}{D(1)}.$$

IV. *Soit* 1 *zéro de* $\Delta(z)$ *d'ordre* q, *les autres zéros* α_μ *étant en module* < 1. *Dans ce cas le rapport* $y_k(n)/n^{m+q}$ *tend vers la limite*

$$-\frac{m!}{(m+q)!} \sum_{s=1}^{r} \alpha_{sm} \frac{D_{sk}(1)}{H(1)}, \qquad \text{où} \qquad H(z) = \frac{D(z)}{(1-z)^q}.$$

V. *Soit* 1 *un zéro de* $\Delta(z)$ *d'ordre* q, $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_p$ *les autres zéros de module* 1, *dont les multiplicités sont* $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_p$. *Supposons que les zéros*

restants sont plus petits que 1 *en module. Alors on a*

$$y_k(n) = -m!\,A_{n-m-1}^{m+q}\sum_{s=1}^{r}\alpha_{sm}\frac{D_{sk}(1)}{H(1)} + o(n^{m+q})$$
$$+\sum_{\mu=1}^{p}\left[(-1)^{\lambda_\mu} g_{k\mu}\left(\frac{1}{\alpha_\mu}\right)\alpha_\mu^{\lambda_\mu+n-1}A_{n-1}^{\lambda_\mu-1} + o(n^{\lambda_\mu-1})\right],$$

où l'on a posé

$$D_\mu(z) = \frac{D(z)}{(z-\beta_\mu)^{\lambda_\mu}},\qquad \beta_\mu = \frac{1}{\alpha_\mu},\qquad g_{k\mu}(z) = -\sum_{s=1}^{r}[y_s + F_s(z)]\frac{D_{sk}(z)}{D_\mu(z)}.$$

VI. *Dans le cas où* $\Delta(z)$ *a des zéros de module* > 1, *soit* α_1 *le zéro du plus grand module, supposé seul, dont la multiplicité est égale à* λ_1. *Alors le rapport* $y_k(n)/\alpha_1^m n^{\lambda_1-1}$ *tend vers la limite*

$$\frac{(-1)^{\lambda_1-1}}{\lambda_1!}\alpha_1^{\lambda_1-1}\sum_{s=1}^{r}[y_s + F_s(\beta_1)]\frac{D_{sk}(\beta_1)}{D_1(\beta_1)},\qquad D_1(z) = \frac{D(z)}{(z-\beta_1)^{\lambda_1}}.$$

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Discussion du problème de Dirichlet* (¹). Note (²) de M. **Jean Leray**, présentée par M. Gaston Julia.

Soit l'équation aux dérivées partielles, du type elliptique

(1) $$f(r, s, t, p, q, x, y, z) = 0$$
$$(f_s'^2 < 4 f_r' f_t',\ f_r' > 0 \quad \text{pour } f=0;\ r = z''_{x^2},\ \ldots,\ q = z'_y);$$

la surface d'équation (1) décomposera l'espace (r, s, t) en deux domaines.

Soit une solution $z(x, y)$ de (1) limitée par un contour γ d'un ou plusieurs tenants; soit Γ' le cylindre parallèle à Oz passant par γ; soit Γ l'intérieur de Γ'; Γ et Γ' seront tronqués par deux surfaces Σ_1 et Σ_2 entre lesquelles $z(x, y)$ se trouvera inclus. Pour majorer $p^2 + q^2$ en fonction de γ, Σ_1 et Σ_2, effectuons le changement de coordonnées

(2) $$x = Z,\qquad y = Y,\qquad z = X$$
$$(p = P^{-1},\ q = -QP^{-1},\ r = -Rp^3,\ s = -Rp^2q - Sp^2,\ t = -Rpq^2 - 2Spq - Tp),$$

(¹) Cette Note prolonge le paragraphe 12 de ma Thèse (*Journal de Math.*, 9ᵉ série, **12**, 1933, p. 16) et les Chapitres IV et V de mon travail en collaboration avec M. J. Schauder (*Ann. sc. de l'École Norm. sup.*, **51**, 1934, p. 45).

(²) Séance du 12 juillet 1937.

et mettons (1) sous la forme

$$(3)\qquad R + F(S, T, P, Q, x, y, z) = 0 \qquad (F_S'^2 \leqq 4 F_T').$$

1. Cas général. — Commençons par énoncer certaines conditions :

Conditions imposées à l'équation [3]. — Soient $\mathcal{E}_-(\pm)$, $\mathcal{E}_0(\pm)$, $\mathcal{E}_+(\pm)$ les ensembles des points (T, Q, x, y, z) en lesquels

$$F(0, T, \pm 0, Q, x, y, z) < 0, = 0, > 0;$$

a. sur $\mathcal{E}_0(+)$ et sur $\mathcal{E}_0(-)$, (Q, x, y, z) prend tous les systèmes de valeurs possibles;

b. $\pm F''_z(0, T, \pm 0, Q, x, y, z) \geqq 0$ sur $\mathcal{E}_0(\pm)$ et en son voisinage;

c. ou bien : c_1. $\mathcal{E}_0(+)$ et $\mathcal{E}_0(-)$ sont bornés; ou bien : c_2. $\mathcal{E}_-(\pm)$ et $\mathcal{E}_+(\pm)$ n'ont pas de point frontière commun;

d. quand (T, Q, x, y, z) est voisin de $\mathcal{E}_0(\pm)$ et que S et P sont voisins de 0, les dérivées secondes (cas c_1) ou troisièmes (cas c_2) de F sont bornées.

Condition imposée au contour. — Il existe une constante $\varepsilon \gtrless 0$ suivant que Γ est par rapport à Γ' du côté $x = \pm\infty$, telle que l'on ait sur Γ'

$$(4)\qquad \varepsilon F(0, x''_{y^2} - \varepsilon(1 + x'^2_y)^{\frac{3}{2}}, \pm 0, x'_y, x, y, z) \geqq 0.$$

Remarques. — Tous les contours satisfont à (4) si $\mathcal{E}_-(\pm)$ et $\mathcal{E}_+(\pm)$ sont vides; sinon le problème de Dirichlet est impossible pour certains contours; *a.* entraîne que (4) est vérifiée quand le cylindre Γ est convexe et a une courbure suffisamment grande. Si l'inégalité *b.* n'a pas lieu en un point de $\mathcal{E}_0(\pm)$, où F est analytique, la majoration de $p^2 + q^2$ est impossible.

Extension d'un théorème de M. S. Bernstein [4]. — Quand l'équation (1) et le contour γ vérifient les conditions précédentes on peut majorer $p^2 + q^2$ en fonction de γ, Σ_1 et Σ_2.

Ce théorème se déduit facilement d'une généralisation aisée de la notion de fonction surharmonique et du *lemme* fondamental de M. S. Bernstein : « Une fonction $w(p, q, x, y, z)$ n'admet de minimum intérieur sur aucune solution de (1), quand elle vérifie une certaine inégalité aux dérivées partielles, du second ordre ». M. S. Bernstein avait supposé f linéaire en r, s, t et avait limité ses conclusions au cas où $F(0, 0, \pm 0, Q, x, y, z) = 0$, ce qui faisait jouer un rôle spécial au cas où le cylindre Γ est convexe. Nos conditions sont au contraire invariantes pour toute transformation ponctuelle transformant entre elles les parallèles à l'axe des z.

---

(3) On suppose que les conditions énoncées restent vérifiées quand on permute les rôles de x et y; on peut supposer $|Q| \leqq 1$.

(4) *Ann. sc. de l'École Norm. sup.*, **29**, 1912, p. 455.

Extension d'un théorème d'existence de M. E. Picard (⁵). — (Corollaire du précédent.)

Supposons f linéaire en r, s, t; soient deux surfaces $\Sigma_1(x, y)$ et $\Sigma_2(x, y)$ sur lesquelles on ait respectivement $f \leq 0$ et $f \geq 0$; supposons $\Sigma_1 > \Sigma_2$; soit un contour régulier γ tracé entre Σ_1 et Σ_2. Si l'équation (1) et γ vérifient les conditions ci-dessus, γ limite au moins une solution régulière de (1).

2. COMPLÉMENTS :

Les deux théorèmes précédents valent encore quand on connaît ∞^3 intégrales de (1) permettant de tirer convenablement parti du *lemme* suivant : *Soient, dans l'espace* E^5 (p, q, x, y, z), *une variété* v^2 *image d'une intégrale de* (1) *et une variété* v^3 *image de* ∞^1 *intégrales de* (1) *sans enveloppe; tous les points d'intersection de* v^2 *et de* v^3 *ont un indice topologique positif.* Donnons un exemple, où ces intégrales connues sont des cylindres à génératrices parallèles au plan xy.

Les deux théorèmes précédents valent quand les conditions imposées au contour et à l'équation sont les suivantes :

Condition imposée au contour (dite condition des 3 points). — Le cylindre Γ est convexe; aucun plan parallèle à l'axe des z ne peut être limite de plans coupant γ en 3 points au moins.

Conditions imposées à l'équation (²). — $F(0, 0, P, Q, x, y, z)$ est indépendant de x et y quand P est voisin de 0; une intégrale variable de l'équation différentielle

$$P'_z + F(0, 0, P, Q, z) = 0,$$

où Q est un paramètre variable, ne peut tendre vers 0 pour une valeur de z sans converger uniformément vers 0 quel que soit z.

Application au calcul des variations. — Supposons que (1) exprime l'extrémum de

$$\iint g(p, q, z)\,dx\,dy \qquad (g''^2_{pq} < g''_{p^2}\cdot g''_{q^2};\ g''_{p^2} > 0).$$

Soit $h(p^2 + q^2, \text{arc.tg}\,p/q, z) = pg'_p(p, q, z) + qg'_q(p, q, z) - g(p, q, z)$; h croît avec $p^2 + q^2$. Le système des conditions imposées à (1) par ce paragraphe-ci équivaut au suivant :

Quand $p^2 + q^2 \to \infty$, h doit tendre uniformément vers sa limite (finie ou infinie) et cette limite doit être indépendante de z.

(⁵) Voir les *Leçons* de M. E. Picard, rédigées par M. Brelot (*Cahiers scientifiques* de M. Julia, 1930).

ÉLASTICITÉ. — *Équations complètes de l'équilibre des couches minces élastiques gauches.* Note (¹) de M. **Folke Odqvist.**

On sait que la théorie générale des couches minces élastiques gauches (angl. *shells*, all. *Schalen*) (²) conduit à une contradiction qui se relève seulement en introduisant des termes de second ordre. La théorie est fondée en première approximation sur la supposition que les normales de la surface médiane gauche sont conservées pendant la déformation (hypothèse de Bernoulli). Nous nous proposons de donner ici une théorie complète, indépendante de cette hypothèse.

Considérons un système de coordonnées triples orthogonaux, dont l'élément de ligne est

$$ds^2 = (R_1 + z)^2 d\varphi_1^2 + (R_2 + z)^2 d\varphi_2^2 + dz^2, \tag{1}$$

où $R_1 d\varphi_1$ et $R_2 d\varphi_2$ sont les éléments d'arc des lignes de courbure sur la surface médiane $z = O$ du couche. La troisième coordonnée le long de la normale de la surface est z.

On peut partir de la supposition que les composants de tension $\sigma_{\mu\nu}$ peuvent se développer en série suivant les puissances de z. Alors écrivons, en retenant seulement deux termes pour chaque composant,

$$\left\{\begin{array}{lll} \sigma_{11} = S_1 + z M_1, & \sigma_{12} = \sigma_{21} = S_{12} + z M_{12}, & \sigma_{22} = S_2 + z M_2, \\ \sigma_{23} = T_{23}\left(1 - \dfrac{z^2}{h^2}\right), & \sigma_{31} = T_{31}\left(1 - \dfrac{z^2}{h^2}\right), & \sigma_{33} = S_3\left(1 - \dfrac{z^2}{h^2}\right). \end{array}\right. \tag{2}$$

Ici l'on a déjà supposé que les contraintes extérieures sur les faces du couche $z = \pm h$ sont nulles. Introduisant les expressions (1) et (2) dans les équations de l'équilibre pour le système de coordonnées considéré, on obtient six équations (3) pour les neuf coefficients S_1, M_1, ..., S_3.

Pour obtenir encore trois équations, il faut se rappeler la loi de Hooke généralisée $\varepsilon_{11} = [\sigma_{11} - \nu(\sigma_{22} + \sigma_{33})].2/E$, ..., $\varepsilon_{12} = (1 + \nu)\sigma_{12}.2/E$, ..., et employer les équations de compatibilité d'une Note précédente. On trouve qu'une équation (I) ($\lambda = 1$) et deux équations (II) ($\lambda = 1$ et $\lambda = 2$) sont les seules qu'il faut employer. Ainsi, l'on obtient précisément trois

---

(¹) Séance du 12 juillet 1937.

(²) Voir A. E. H. Love, *The Math. Th. of Elast.*, 4ᵉ édit., Cambr., 1927, p. 564.

équations, savoir :

$$(4)\quad \frac{\partial^2}{\partial\varphi_1^2} R_2^2[S_2-\nu(S_3+S_1)] + \frac{\partial^2}{\partial\varphi_2^2} R_1^2[S_1-\nu(S_2+S_3)] - 2(1+\nu)\frac{\partial^2}{\partial\varphi_1\partial\varphi_2} R_1R_2S_{12}$$

$$= -\frac{S_1-\nu(S_2+S_3)}{2R_1^2}\left\{\frac{\partial R_1^2}{\partial\varphi_1}\frac{\partial R_2^2}{\partial\varphi_1} + \left(\frac{\partial R_1^2}{\partial\varphi_2}\right)^2\right\} - \frac{S_2-\nu(S_3+S_1)}{2R_2^2}\left\{\frac{\partial R_1^2}{\partial\varphi_2}\frac{\partial R_2^2}{\partial\varphi_2}+\left(\frac{\partial R_2^2}{\partial\varphi_1}\right)^2\right\}$$

$$+2[S_3-\nu(S_1+S_2)]R_1R_2 + \frac{(1+\nu)S_{12}}{2R_1R_2}\left\{\frac{\partial R_1^2}{\partial\varphi_1}\frac{\partial R_2^2}{\partial\varphi_2} - \frac{\partial R_1^2}{\partial\varphi_2}\frac{\partial R_2^2}{\partial\varphi_1}\right\}$$

$$+(1+\nu)\left\{\frac{T_{31}}{R_1}\left[R_1\frac{\partial R_2^2}{\partial\varphi_1} - R_2\frac{\partial R_1^2}{\partial\varphi_1}\right] + \frac{T_{23}}{R_2}\left[R_2\frac{\partial R_1^2}{\partial\varphi_2}-R_1\frac{\partial R_2^2}{\partial\varphi_2}\right]\right\}$$

$$+\frac{1}{2R_1^2}\biggl\{\frac{\partial R_2^2}{\partial\varphi_1}\frac{\partial}{\partial\varphi_1}R_1^2[S_1-\nu(S_2+S_3)] + \frac{\partial R_1^2}{\partial\varphi_1}\frac{\partial}{\partial\varphi_1}R_2^2[S_2-\nu(S_3+S_1)]$$

$$-2(1+\nu)\frac{\partial R_1^2}{\partial\varphi_1}\frac{\partial}{\partial\varphi_2}R_1R_2S_{12} + 2\frac{\partial R_1^2}{\partial\varphi_2}\frac{\partial}{\partial\varphi_2}R_1^2[S_1-\nu(S_2+S_3)]\biggr\}$$

$$+\frac{1}{2R_2^2}\biggl\{\frac{\partial R_1^2}{\partial\varphi_2}\frac{\partial}{\partial\varphi_2}R_2^2[S_2-\nu(S_3+S_1)] + \frac{\partial R_2^2}{\partial\varphi_2}\frac{\partial}{\partial\varphi_2}R_1^2[S_1-\nu(S_2+S_3)]$$

$$-2(1+\nu)\frac{\partial R_2^2}{\partial\varphi_2}\frac{\partial}{\partial\varphi_1}R_1R_2S_{12}+2\frac{\partial R_2^2}{\partial\varphi_1}\frac{\partial}{\partial\varphi_1}R_2^2[S_2-\nu(S_3+S_1)]\biggr\}$$

$$-R_1\{2R_2[S_2-\nu(S_3+S_1)]+R_2^2(M_2-\nu M_1)\} + 2(1+\nu)R_1\frac{\partial}{\partial\varphi_2}R_2T_{23}$$

$$-R_2\{2R_1[S_1-\nu(S_2+S_3)]+R_1^2(M_1-\nu M_2)\}+2(1+\nu)R_2\frac{\partial}{\partial\varphi_1}R_1T_{31}.$$

$$(5)\quad \frac{\partial}{\partial\varphi_2}\{R_1^2(M_1-\nu M_2)+2R_1[S_1-\nu(S_2+S_3)]\}$$

$$-(1+\nu)\frac{\partial}{\partial\varphi_1}\left\{-\frac{\partial}{\partial\varphi_1}R_2T_{23}+\frac{\partial}{\partial\varphi_2}R_1T_{31}+R_1R_2M_{12}+(R_1+R_2)S_{12}\right\}$$

$$=-\frac{S_1-\nu(S_2+S_3)}{R_1^2}R_1\frac{\partial R_1^2}{\partial\varphi_2} - \frac{S_2-\nu(S_3+S_1)}{R_2^2}R_2\frac{\partial R_1^2}{\partial\varphi_2}$$

$$-\frac{(1+\nu)S_{12}}{R_1R_2}\left[R_1\frac{\partial R_2^2}{\partial\varphi_1}-R_2\frac{\partial R_1^2}{\partial\varphi_1}\right]-2(1+\nu)R_1T_{23}+R_1\frac{\partial}{\partial\varphi_2}[S_3-\nu(S_1+S_2)]$$

$$+\frac{1}{2R_1^2}\biggl\{\frac{\partial R_1^2}{\partial\varphi_2}\Big[R_1^2(M_1-\nu M_2)+2R_1[S_1-\nu(S_2+S_3)]\Big]$$

$$+2R_1\frac{\partial}{\partial\varphi_2}R_1^2[S_1-\nu(S_2+S_3)]$$

$$-(1+\nu)\frac{\partial R_1^2}{\partial\varphi_1}\left[-\frac{\partial}{\partial\varphi_1}R_2T_{23}+\frac{\partial}{\partial\varphi_2}R_1T_{31}+R_1R_2M_{12}+(R_1+R_2)S_{12}\right]\biggr\}$$

$$+\frac{1}{2R_2^2}\biggl\{\frac{\partial R_1^2}{\partial\varphi_2}\Big[R_2^2(M_2-\nu M_1)+2R_2[S_2-\nu(S_3+S_1)]\Big]$$

$$-2R_2\left[-\frac{\partial}{\partial\varphi_2}R_1^2[S_1-\nu(S_2+S_3)]+2(1+\nu)\frac{\partial}{\partial\varphi_1}R_1R_2S_{12}\right]$$

$$+(1+\nu)\frac{\partial R_2^2}{\partial\varphi_1}\left[-\frac{\partial}{\partial\varphi_2}R_1T_{31}+\frac{\partial}{\partial\varphi_1}R_2T_{23}+R_1R_2M_{12}+(R_1+R_2)S_{12}\right]\biggr\}.$$

On obtient la troisième équation (6) en permutant les indices 1 et 2 en (5).

Les équations (3), ..., (6) forment neuf équations pour les inconnues S_1, M_1, ..., S_3.

On voit aisément qu'il existe des relations simples entre les coefficients S_1, M_1, ... et les grandeurs G_1, G_2, H_1, H_2, N_1, N_2, S_1, S_2, T_1, T_2, introduites par Love (³). La principale différence entre sa théorie et la nôtre est que le coefficient S_3 (supposé $\equiv 0$ par Love) est ici en général différent de zéro.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les constantes de dissociation de l'acide d-gluco-ascorbique et de son produit d'oxydation par l'iode. Spectres d'absorption U. V. de l'acide d-gluco-ascorbique.* Note (¹) de M. **Georges Carpéni**, présentée par M. Georges Urbain.

L'acide *d*-gluco-ascorbique est l'un des homologues supérieurs en C^7 de l'acide ascorbique; sa molécule contient donc le groupement caractéristique en-diol-α-cétonique et l'oxydation quantitative par l'iode conduit à l'acide oxy-gluco-ascorbique, analogue à l'acide oxy-ascorbique. Ces acides répondent aux formules

```
  ┌──CO                              ┌──CO
  │   |                              │   |
  │   C—OH                           │   C=O
  O   ||                             O   |
  │   C—OH                           │   C=O
  │   |                              │   |
  └───C—H     + 1/2 O²     →         └───C—H     + H²O
      |                                  |
  H—C—OH                             H—C—OH
      |                                  |
  H—C—OH                             H—C—OH
      |                                  |
    CH²OH                              CH²OH
```

Acide *d*-gluco-ascorbique. — Acide oxy-gluco-ascorbique (ou son hydrate).

Pour préparer l'acide *d*-gluco-ascorbique, je me suis adressé à la méthode des *osones* décrite par T. Reichstein, A. Grüssner et R. Oppenauer (²).

(³) *Loc. cit.*, p. 528.

(¹) **Séance du 5 juillet 1937.**

(²) *Helv. Chim. Acta*, **17**, 1934, p. 510.

Les rendements sont très mauvais, mais l'acide est finalement obtenu à l'état cristallisé très pur (100 pour 100 pour le titre à l'iode). L'étude des constantes de dissociation classiques (apparentes) de cet acide a été faite par les méthodes électrométrique et spectrographique dans l'U. V.

A. *Électrométrie.* — La technique employée a été déjà décrite ([3]). Les courbes obtenues conduisent, à 20°, aux valeurs suivantes :

1° *Acide d-gluco-ascorbique.*

$pk_1 = 4{,}26 \pm 0{,}02$ et $pk_2 = 11{,}58$ (corrigé pour activité, volume et soude libré)

ou, ce qui revient au même,

$$k_1 = 5{,}5 . 10^{-5} (\pm 0{,}25 . 10^{-5}) \quad \text{et} \quad k_2 = 2{,}63 . 10^{-12}.$$

2° *Acide oxy-gluco-ascorbique.* — Les constantes déduites des courbes de titrage obtenues après établissement des équilibres ([3]) sont :

$$k_1 = 2{,}2 . 10^{-4} \quad \text{et} \quad k_2 \simeq 7{,}1 . 10^{-9},$$

et, après titrage en retour par HCl,

$$k'_1 = 1{,}6 . 10^{-3}, \quad k'_2 = 6{,}3 . 10^{-6} \quad \text{et} \quad k'_3 = 1{,}6 . 10^{-9}.$$

La constante obtenue, par contre, après un titrage effectué sans attendre l'équilibre des potentiels dans la région instable ([3]), est

$$k \simeq 2{,}8 . 10^{-9}.$$

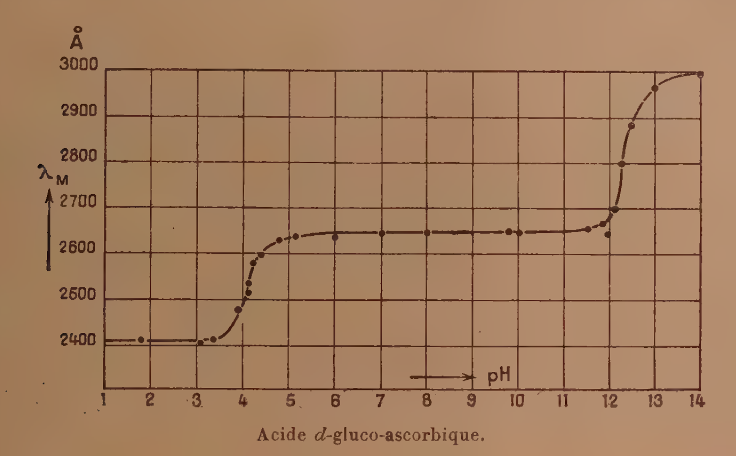
B. *Spectrographie dans l'U. V.* — La technique, qui comporte un grand spectrographe de Féry, a été déjà utilisée par exemple, par R. Wurmser, N. Mayer et O. Crépy ([4]). Ayant exploré tout le domaine des pH de 1 à 14, j'ai constaté, pour la première fois, que cette méthode est particulièrement indiquée pour *mettre en évidence de très faibles constantes de dissociation*, constantes qui, par les autres méthodes (électrométrique, conductimétrique, etc.), sont beaucoup moins apparentes et difficiles à déterminer. En effet, si l'on porte sur un graphique, en ordonnées les longueurs d'ondes des maxima d'absorption, λ_M, et en abscisses les pH, on obtient, dans le cas de l'acide *d*-gluco-ascorbique, la courbe ci-après.

Il est frappant de constater que la deuxième dissociation ressort de cette courbe, aussi nettement que la première. Si les valeurs des pk_2 électromé-

---

([3]) G. Carpéni, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1065; 203, 1936, p. 75 et 1156.
([4]) *Journ. Chim. phys.*, 33, 1936, p. 101.

trique et spectrographique ne sont seulement que du même ordre de grandeur, cela tient au fait que les forces ioniques des solutions employées en électrométrie et spectrographie étaient *assez différentes*. De plus une certaine erreur sur les *pk* spectrographiques et surtout sur pk_2 est inévitable, à cause de la dilution considérable (env. M/10000) et de l'altéra-



Acide *d*-gluco-ascorbique.

bilité des solutions. Le calcul des constantes d'après les spectres U. V. conduit aux valeurs

$$k_1 = 7,1.10^{-5} \quad \text{et} \quad k_2 = 0,56.10^{-12}$$

(k_2 ainsi calculée diffère légèrement de la valeur déduite de la courbe).

C. *Conclusion.* — Si l'on compare les valeurs des constantes de dissociation des acides *d*-gluco-ascorbique et oxy-gluco-ascorbique avec celles des acides *l*-ascorbique (vitamine C) et oxy-ascorbique ([5]), on constate d'une façon générale que les valeurs correspondantes aux acides gluco-ascorbiques sont légèrement *plus faibles*. Si l'augmentation du nombre d'atomes de Carbone ou la longueur de la chaîne n'a pas une grosse influence sur l'aptitude à la dissociation des $2H^+$ énoliques, qui manifestement sont responsables des deux acidités, cette influence semble pourtant s'exercer dans le sens d'un *affaiblissement* de la force des acides.

([5]) G. Carpéni, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 75.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectres Raman des deux formes moléculaires du pentachlorure de phosphore*. Note de MM. **Henri Moureu**, **Michel Magat** et **Georges Wétroff**, présentée par M. Paul Langevin.

Les anomalies que présente le pentachlorure de phosphore au voisinage de son point de fusion nous avaient conduits à la conclusion qu'il doit exister chez ce composé deux formes différentes correspondant chacune à une structure moléculaire distincte ([1]). L'étude de l'effet Raman nous permet de préciser cette conception et de proposer deux modèles stéréochimiques pour la molécule du pentachlorure de phosphore, suivant que ce corps se trouve à l'état solide ou à l'état liquide.

Ce fait, à notre connaissance unique dans la Chimie minérale, d'un composé ne conservant pas la même forme structurale en passant d'un état physique à l'autre, se manifeste, du point de vue de l'effet Raman, par l'existence de deux spectres différents suivant que l'on est en deçà ou au delà du point de fusion. Les données expérimentales sont résumées dans le tableau ci-dessous.

PCl^5 liquide.			PCl^5 solide.		
			Fréquences		
Fréquences en cm^{-1}.	Intensité.	Dépolarisation.	en cm^{-1} ([2]).	en cm^{-1}.	Intensité.
100	10,0 (l)	p	248	244	4 (s)
190	0,7 (d)	∼ 6/7	357	356	10 (s)
271	6,3 (s)	∼ 6/7	405	409	2 (s)
392	6,5 (ss)	P	450	450	8 (s)
449	0,2 (d)	∼ 6/7	–	–	–
495	0,2 (d)	∼ 6/7	–	–	–

On peut se demander si le changement de structure moléculaire coïncide exactement avec le phénomène de la fusion; il semble qu'il en soit bien ainsi, puisqu'un cliché pris durant la fusion du pentachlorure de phosphore montre la superposition des spectres du liquide et du solide. Les deux structures moléculaires coexistent donc pendant la fusion, qui de cette manière paraît bien constituer la limite de séparation des deux formes.

Examinons maintenant les modèles stéréochimiques que les résultats de

([1]) *Comptes rendus*, **203**, 1936, p. 257.

([2]) D'après P. Krishnamurti, *Indian J. Phys.*, **5**, (II), 1930, p. 116.

l'effet Raman nous permettent d'attribuer au pentachlorure de phosphore. Le spectre du liquide conduit sans ambiguïté à admettre que la molécule possède la symétrie de la bipyramide trigonale; le phosphore est placé au centre d'un triangle formé par trois atomes de chlore, les deux autres se trouvant de part et d'autre du plan ainsi défini. Les diverses possibilités de vibration pour un tel modèle de molécule ont été discutées à propos d'un composé PF^3Cl^2 (3) et l'on retrouve expérimentalement pour le pentachlorure de phosphore toutes les prévisions théoriques, à savoir l'existence de six raies Raman dont deux sont polarisées. Par ailleurs, d'après les durées de pose des clichés et la précision apportée aux expériences, on peut affirmer qu'aucune raie supplémentaire n'est passée inaperçue (4), ce qui exclut les autres structures théoriquement possibles de la molécule PCl^5. On remarquera que la bipyramide trigonale semble être, si l'on se réfère au travail théorique de Kapustinsky (5), la structure permettant la condensation maxima dans le cas d'une molécule AX^5.

Le spectre obtenu avec le PCl^5 solide ne permet pas des conclusions aussi catégoriques sur la structure à attribuer à la molécule dans cet état. L'interprétation que nous proposons, d'après nos expériences, est la suivante : l'atome de phosphore se trouve au centre d'un tétraèdre régulier formé par quatre atomes de chlore; c'est cet ensemble stéréochimique qui se manifeste par les quatre raies observées dans le spectre, ce qui est en parfait accord avec les prévisions qu'on peut faire pour ce modèle moléculaire (6). Quand au cinquième atome de chlore, il se trouve en dehors de ce tétraèdre, lié à l'atome de phosphore par une liaison faible. Il y a là deux manières de concevoir le phénomène : on peut, d'une part, faire apparaître une liaison par électrovalence, suivant une suggestion déjà ancienne de Langmuir, et écrire le PCl^5 solide $(PCl^4)^+Cl^-$, ou encore considérer cette liaison comme homéopolaire et se faisant par l'intermédiaire d'un électron *d* (les quatre premières étant effectuées par un électron *s* et trois électrons *p*). On devrait toutefois trouver dans ce dernier cas une cinquième fréquence Raman due à la vibration l'un par rapport à l'autre de l'ensemble PCl^4 et du cinquième atome de chlore. Mais, en raison de la masse élevée du tétraèdre PCl^4, cette fréquence doit être très faible et peut par conséquent

(3) E. B. WILSON, *J. Chem. Phys.*, 2, 1934, p. 432.

(4) La septième raie que nous avions signalée dans notre précédente Note n'a pas pu être retrouvée sur les divers enregistrements photométriques et doit être écartée.

(5) *Z. phys. Chem.*, (B), 8, 1930, p. 72.

(6) Voir les *Tables annuelles de Constantes*, XI, 26, p. 105.

échapper assez facilement à l'observation étant données les difficultés expérimentales (on opère sur une poudre cristalline colorée en jaune, et la raie excitatrice 5461 Å utilisée de ce fait est peu active dans le Raman).

Il semble donc que dans la molécule PCl^5 liquide, les cinq atomes de chlore soient liés au phosphore par des liaisons homéopolaires, avec « hybridisation » complète des fonctions d'ondes électroniques. A l'état solide, il n'y a superposition des fonctions d'ondes que pour quatre électrons. Le cinquième électron (*d*) reste indépendant des autres; le dernier chlore est probablement attaché au phosphore par une liaison en partie ionique, en partie homéopolaire, ce qui peut expliquer l'absence de la raie correspondante sur les clichés.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *La dissociation des peroxydes et la* flamme froide *des hydrocarbures*. Note de MM. **Moïse Neumann** et **Paul Toutakin**.

Ainsi que le montrent les expériences de Prettre [1] et celles de Townend et de ses collaborateurs [2], la courbe des variations de la pression limite d'inflammation spontanée des mélanges d'hydrocarbures et d'oxygène ou d'air en fonction de la température, présente toujours un minimum dans l'intervalle 200-450° C. C'est dans cet intervalle que l'on observe la formation de *flammes froides*.

Afin d'expliquer cette formation des flammes froides, Aïvazov et l'un de nous [3] ont admis l'existence, pendant la période d'induction, d'une *réaction en chaînes* lente qui provoque l'accumulation d'un produit intermédiaire X. Cette substance est relativement stable aux faibles concentrations, mais subit une dissociation brusque dès que sa pression partielle atteint une valeur critique. A la suite de cette réaction apparaissent des centres actifs donnant naissance à une réaction en chaînes intense qui est accompagnée d'une flamme froide. Cette hypothèse a permis de donner une explication quantitative des lois d'apparition de la flamme froide.

Dans le présent travail, nous avons tenté de préciser la nature des pro-

---

(1) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 51, 1932, p. 1132.

(2) *Proc. Roy. Soc.*, A, 141, 1933, p. 484; 143, 1933, p. 168; 146, 1934, p. 113; 154, 1936, p. 95.

(3) Aïvazov et Neumann, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 4, 1936, p. 575; 6, 1937, p. 279; *Z. phys. Chem.*, B, 33, 1936, p. 349.

duits capables de jouer le rôle de la substance X. Ainsi que l'ont démontré plusieurs expérimentateurs, comme Mondain-Monval et Quanquin ([4]), l'oxydation lente des hydrocarbures entraîne la formation d'aldéhydes, d'alcools, de peroxydes et d'autres produits oxydés.

Nos expériences avec le diéthylperoxyde ont démontré que cette substance se dissocie très lentement aux basses pressions. Mais il existe à chaque température comprise entre 200 et 300°, une pression critique au delà de laquelle elle se dissocie brusquement, immédiatement après son introduction dans le récipient chauffé. Cette dissociation est accompagnée de chimi-luminescence.

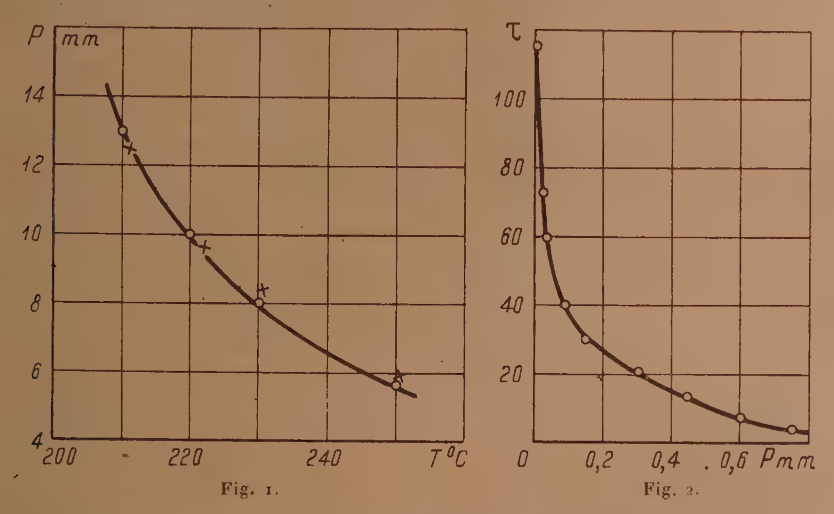


Fig. 1. Fig. 2.

Les pressions critiques de la dissociation explosive du diéthylperoxyde sont représentées par des cercles sur la figure 1. La courbe de cette figure, limitant le domaine d'explosion spontanée de ce peroxyde, satisfait à l'équation de Semenoff ([5])

$$\log p = \frac{2300}{T} - 3,687.$$

Par extrapolation, nous pouvons calculer que la pression critique p est de $2^{mm},1$ environ à 300° et de 1,6 à 320°.

Nous avons ensuite étudié l'influence de ce peroxyde sur la formation des flammes froides dans un mélange équimoléculaire de butane et d'oxygène sous la pression de 300^{mm}.

([4]) *Annales de Chimie*, 15, 1931, p. 209.
([5]) *Kinetics of Chain Reactions*, Oxford, 1935.

La flamme froide apparaît à 295° quand on introduit ce mélange dans un récipient de quartz de 35^{mm} de diamètre. Mais si l'on ajoute à ce mélange une pression d'au moins 12^{mm},5 de diéthylperoxyde, et qu'on l'introduise dans le même récipient chauffé à 211°C. seulement, l'explosion du peroxyde et la flamme froide se produisent dès que les réactifs se sont échauffés. Si la pression de peroxyde est inférieure à 12^{mm},5, on observe que la dissociation lente de cette substance et le butane ne s'oxyde pas. Les concentrations critiques de peroxyde nécessaires pour provoquer la formation des flammes froides, dans le mélange $C^4H^{10} + O^2$ sous 300^{mm} entre 200 et 250°, sont représentées par des croix sur la figure 1.

Nos expériences démontrent donc que la pression de peroxyde nécessaire et suffisante pour la formation des flammes froides est égale, dans les limites de la précision expérimentale légitime, à la pression critique d'explosion du peroxyde.

L'analyse des mélanges de pentane et d'oxygène maintenus à 320° a montré qu'à la fin de la période d'induction de l'oxydation, il est possible de déceler de petites quantités de peroxydes organiques. Leur pression partielle est voisine de 1^{mm},5, ce qui concorde avec la valeur de la pression critique d'explosion de l'éthylperoxyde.

La période d'induction précédant l'apparition de la flamme froide est de 115 secondes pour le mélange $C^5H^{12} + O^2$ maintenu à 300° sous une pression de 200^{mm}. Si ce mélange est additionné de diverses pressions de peroxyde inférieures à la valeur critique d'explosion, la période d'induction varie en fonction de cette addition selon la courbe de la figure 2.

Ces résultats confirment pleinement l'hypothèse formulée par Aïvazov et l'un de nous et il est fort probable que ce sont les peroxydes qui assument le rôle de la substance X, dont l'accumulation pendant la période d'induction entraîne la formation des flammes froides.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Le microdosage volumétrique de l'oxygène* (Procédé ter Meulen) (¹). Note (²) de Mlle **Alice Lacourt**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le principe du dosage volumétrique de l'oxygène consiste à faire agir sur un chlorure d'acide, l'eau formée par hydrogénation et à titrer l'acide chlorhydrique dégagé en quantité correspondante. Lindner a déjà mis ce

(¹) H. ter Meulen, *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, 41, 1922, p. 509; 43, 1924, p. 879; *Chem. Weekblad*, 27, 1930, p. 18.

(²) Séance du 19 juillet 1937.

principe en pratique dans le dosage de l'hydrogène (³). Son application au dosage de l'oxygène par hydrogénation nous a paru également intéressante. L'eau agissant sur le chlorure d'acide selon le schéma

$$2RCOCl + H^2O = R(CO)^2O + 2HCl,$$

il en résulte que chaque atome d'oxygène correspond à 2^{mol} d'acide chlorhydrique. Il est à prévoir dès lors que ce dosage volumétrique soit réalisable avec une approximation de $\pm 0,3$ pour 100 à partir de prises d'essais variant de 3 à 5^{mg} (pesés à $\pm 0,001^{mg}$) en utilisant des solutions titrées $n/20$ et des burettes graduées au 0,01 de centimètre cube.

Nous avons choisi le chlorure de cinnamoyle (ébull. $130°/12^{mm}$; fus. 35°-36°) facile à préparer et préconisé par le professeur C. J. van Nieuwenburg (⁴) pour le microdosage de l'eau dans les sels hydratés.

Le tube à chlorure de cinnamoyle est un absorbeur cylindrique (⁵) à un seul rodage. L'absorption de l'eau y est assurée par un barbotage en spirale dans 1^{cm^3} de ce chlorure, maintenu entre 65° et 70° dans un bain de stéarine semi-fondue. Le chlorure est protégé du côté du récipient de titrage par un desséchant ($CaCl^2$ ou P^2O^5). Une rotation du rodage de 90° met le chlorure de cinnamoyle à l'abri entre deux analyses et permet d'interrompre celles-ci à volonté. Dans les conditions où nous avons opéré cette quantité de chlorure est suffisante pour une dizaine d'analyses. Cet appareil fait directement suite au tube analytique, il est raccordé par un rodage à un récipient de titrage du type de ceux utilisés dans les méthodes volumétriques de ter Meulen, mais permettant l'obturation et l'addition des solutions titrées à l'abri de l'anhydride carbonique.

L'acide chlorhydrique, ainsi que la minime quantité d'anhydride carbonique provenant de l'analyse sont titrés par de la soude ou de la baryte $n/20$ en présence de phénolphtaléine à l'abri de l'air. L'excès d'alcali peut être titré en retour.

Rien n'a été changé à l'appareil d'hydrogénation (⁶); le chauffage du catalyseur est réalisé électriquement et le débitmètre de précision est intercalé entre les laveurs et le tube à amiante platiné. Le catalyseur est le nickel thorié (⁷).

Comme dans la méthode gravimétrique, il est important, du point de vue de la précision du résultat, de déterminer la valeur à blanc de façon rigoureuse. Celle-ci a généralement été de l'ordre de $0^{cm^3},001$ de NaOH $n/20$ par minute, l'observation

(³) *Zeitschrift f. analyt. Chemie*, 66, 1925, p. 305.

(⁴) C. J. van Nieuwenburg, *Mikrochimica Acta*, 1, 1937, p. 72.

(⁵) L'absorbeur est inspiré du modèle d'absorbeur de A. Friedrich, *Mikrochemie*, 19, 1935, p. 23; *Molisch. Festschrift*, 1936, p. 118.

(⁶) *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 1367.

(⁷) H. ter Meulen, *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, 53, II, 1934, p. 119.

portant pendant 60 minutes. La durée de l'analyse est chronométrée et la valeur à blanc est défalquée en fin d'analyse.

La mesure précise du débit d'hydrogène et sa constance rigoureuse sont des conditions indispensables à réaliser (20^{cm^3} à la minute).

La moyenne de vingt résultats d'analyse dans l'acide succinique (dont les extrêmes sont 54,20 et 54,40 pour 100) nous a donné un pourcentage d'oxygène de 54,31, différant d'avec la théorie de +0,07 pour 100 (54,24 pour 100 théoriquement).

Le pipéronal a donné 31,81 et 31,99 pour 100 d'oxygène (théorie 31,99).

L'acide benzoïque a donné 26,19 et 26,22 pour 100 d'oxygène (théorie 26,21 pour 100).

La benzoïne a donné 15,09 et 15,15 pour 100 d'oxygène (théorie 15,11 pour 100).

Sous cette forme le dosage de l'oxygène a les caractères d'un véritable dosage microchimique, il a l'avantage d'être rapide (6 à 7 minutes par milligramme de substance), il n'implique qu'une seule pesée, celle de la substance; il permet de plus de faire un contrôle de l'analyse et de ne terminer celle-ci que lorsque tout l'oxygène a réellement été hydrogéné.

Nous poursuivons nos recherches en vue de l'application de la méthode à des substances contenant des éléments singuliers (N, S, halogènes).

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la décomposition isotherme des peroxydes de nickel.* Note (¹) de M. **Félix François** et Mlle **Marie-Louise Delwaulle**.

La plupart des auteurs s'accordent pour signaler l'instabilité des peroxydes de nickel.

Huttig et Peters (²), étudiant la décomposition isobare d'un sesquioxyde hydraté : $Ni^2O^3, 2H^2O$, n'observent cependant de perte d'oxygène qu'au-dessus de 138°. Cairns et Ott (³) maintenant au sein de l'eau vers 130° l'hydrate $Ni^2O^3, 2H^2O$ suivent sa décomposition par l'analyse chimique et l'examen aux rayons X : ils obtiennent $Ni(OH)^2$ sans intermédiaire. Howell (⁴) considère que l'oxydation de l'hydrate de nickel par un hypochlorite l'amène à des mélanges de NiO^2, de Ni^2O^3, et de $Ni(OH)^2$. L'étude, en fonction du temps, de leur décomposition à 100°, au sein de la liqueur où

(¹) Séance du 19 juillet 1937.

(²) *Z. anorg. Chem.*, **189**, 1930, p. 189.

(³) *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1933, p. 527.

(⁴) *J. Chem. Soc. London*, 1933, p. 1772.

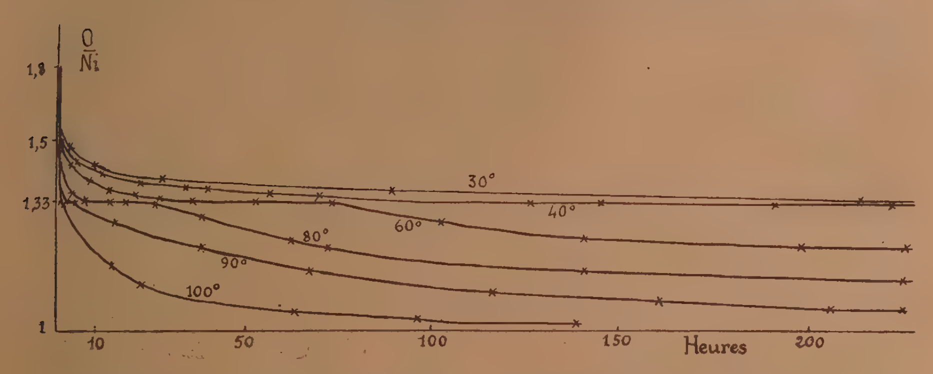
ils ont été formés, l'amène à conclure que NiO^2 et Ni^2O^3 donnent tous deux directement $Ni(OH)^2$, sans intermédiaire.

Nous avons récemment montré ([5]) qu'il était possible de préparer à volonté des mélanges de Ni^2O^3 et d'un composé plus oxygéné. Un lavage à fond à l'eau glacée peut être assez rapide pour n'affecter qu'à peine le rapport O/Ni de ces mélanges.

Nous avons étudié méthodiquement la décomposition en fonction du temps de différents mélanges ($O/Ni > 1,5$) maintenus au sein de l'eau à des températures inférieures ou égales à 100° et tracé, pour chaque température, la courbe traduisant la variation de O/Ni en fonction du temps.

Dans ces conditions, pour une température donnée, le phénomène de décomposition ne se traduit que par une seule courbe.

L'ensemble des courbes obtenues est consigné dans la figure ci-dessous.



L'examen de ces courbes impose les constatations suivantes :

1° Pendant les premiers instants du chauffage, une chute extrêmement brusque du rapport O/Ni.

2° Pendant un temps variable avec la température, le rapport O/Ni décroît plus lentement, mais régulièrement jusqu'à la valeur 1,33.

3° A 30 et 40°, le rapport ne s'abaisse pas au-dessous de 1,33.

Aux températures supérieures, les courbes présentent toutes un palier d'ordonnée 1,33 dont la longueur diminue quand la température s'élève; vers 100°, on ne le décèle plus que par un accident sur la courbe.

4° Après ce palier, le rapport O/Ni se remet à décroître, d'abord assez rapidement, puis avec une lenteur qui s'accuse avec le temps.

([5]) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1042.

Les produits qui correspondent aux trois premières parties sont noirs et facilement solubles dans l'acide chlorhydrique qu'ils oxydent. Il apparaît ensuite des grains verts gélatineux, difficiles à dissoudre. Les produits obtenus le long du palier ou après celui-ci peuvent être séchés et conservés sans altération. L'examen aux rayons X donne dans la région des paliers des diagrammes identiques comportant quelques raies très floues : il ne semble pas qu'on ait alors affaire à un corps nettement cristallisé. Au début de la chute qui suit le palier, le diagramme présente les raies, très nettes, caractéristiques de $Ni(OH)^2$. Le diagramme s'efface ensuite en même temps que les produits deviennent gélatineux.

Nous pensons pouvoir interpréter ces courbes de la façon suivante : Le mélange initial comporte du Ni^2O^3 hydraté et des quantités variables d'un peroxyde plus oxygéné.

A. La chute brusque marque la destruction de l'un des peroxydes qui se décompose beaucoup plus vite que l'autre. Elle affecte évidemment le plus oxygéné (il fallait pour l'obtenir des conditions de concentration en persulfate et en hydrate alcalin qui n'étaient pas nécessaires pour la préparation de Ni^2O^3). C'est également l'opinion de Howell.

B. La décomposition de mélanges initiaux variables conduit, pour une même température, à une courbe unique. Ce fait ne peut s'expliquer que si le peroxyde le plus oxygéné passe d'abord par le stade Ni^2O^3, au lieu d'être ramené directement comme le pensait Howell ([4]) à l'état de $Ni(OH)^2$.

A l'appui de notre hypothèse, notons que la chute brusque s'arrête effectivement, pour des températures peu élevées, lorsque la composition du solide correspond sensiblement à Ni^2O^3. Pour les températures plus élevées la chute brusque dépasse ce stade, ce qui s'explique facilement en admettant que la vitesse de décomposition de Ni^2O^3 devient grande. Le passage par Ni^2O^3 devait passer inaperçu de Howell, qui opérait à 100°.

C. L'existence d'un palier (pour $O/Ni = 1,33$) à toute température inférieure à 100° conduit à admettre que la décomposition de Ni^2O^3 donne d'abord Ni^3O^4 ; celui-ci, stable jusqu'à 40°, se décompose à températures plus élevées en donnant $Ni(OH)^2$.

L'examen aux rayons X, qui ne nous permet pas d'attribuer un diagramme défini à Ni^3O^4, n'est pas en contradiction avec l'existence de ce composé, puisque le diagramme de $Ni(OH)^2$ n'apparaît que pour des mélanges obtenus après le palier ($O/Ni < 1,33$).

Signalons d'ailleurs que Cairns et Ott auraient obtenu Ni^3O^4 en préparant leur peroxyde par l'hypobromite, vers 100° ; il est probable que la durée de l'opération pratiquée par eux amenait précisément la décomposition des peroxydes au stade convenable.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Fixation de l'acide hypochloreux sur le phénylbutadiène et isomérisation de l'époxyde correspondant en phénylcrotonaldéhyde.* Note de MM. **Dinah Abragam** et **Yves Deux**, présentée par M. Auguste Béhal.

On sait que la déshydratation sulfurique du phénylvinylglycol s'effectue avec transposition, comme celle de l'hydrobenzoïne, ce qui conduit à l'obtention d'α-phénylcrotonaldéhyde, avec formation intermédiaire probable de phénylvinylacétaldéhyde

$$C^6H^5(CHOH)^2CH \rightarrow CHO{-}CH(C^6H^5)CH{=}CH^2 \rightarrow CHO(C^6H^5)C{=}CH{-}CH^3$$ (1).

Nous nous sommes proposé d'isoler le premier stade de cette réaction, le phénylvinylacétaldéhyde, soit en isomérisant l'oxyde de phénylvinyléthylène par la chaleur seule et par conséquent sans faire intervenir SO^4H^2, soit en désaminant par l'acide nitreux l'aminoalcool correspondant. Nous nous sommes limité dans cette Note à l'étude de l'isomérisation de l'époxyde qui, par catalyse à 250°, nous a fourni le phénylcrotonaldéhyde

$$C^6H^5{-}CH{-}O{-}CH{-}CH{=}CH^2 \rightarrow CHO{-}CH(C^6H^5)CH{=}CH^2 \rightarrow CHO(C^6H^5)C{=}CH{-}CH^3.$$

Cette étude a été pour nous l'occasion de résoudre un intéressant problème théorique, celui du lieu de fixation de ClOH sur le phénylbutadiène. Muskat et Grimsley (2), qui ont étudié ce problème, ont conclu à la fixation sur la liaison éthylénique éloignée du phényle. Nous avons constaté au contraire qu'elle a lieu sur la liaison voisine du C^6H^5 avec formation d'une ou des deux chlorhydrines du phénylvinylglycol. En effet, l'époxyde qu'on obtient en faisant agir KOH sur celle-ci fournit, par réduction catalytique complète, le phényl-1-butanol-1 qu'on a identifié aussi bien par son paranitrobenzoate (F. 58°), que par son produit d'oxydation, la phényl-1 butanone-1.

D'autre part l'isomérisation de cet époxyde a fourni, comme on l'a dit plus haut, l'α-phénylcrotonaldéhyde $Eb_{16} = 115\text{-}118°$, alors que l'époxyde isomère n'aurait pu fournir d'autre aldéhyde que le phényl-1-butène-2-al

---

(1) Tiffeneau et Weill, *Comptes rendus*, 203, 1937, p. 590.
(2) *Journ. Am. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 1574.

(Eb_{14} = 130-132°), récemment décrit par M. Meyer [3]

$$C^6H^5-CH=CH-\overline{CH-O-CH^2} \rightarrow C^6H^5-CH=CH-CH^2-CHO.$$

1° *Action de la chlorurée sur le phénylbutadiène.* — Le phénylbutadiène a été obtenu comme produit secondaire dans l'action, soit de $BrMgCH^3$ sur l'aldéhyde cinnamique, soit de C^6H^5MgBr sur l'aldéhyde crotonique; dans ce dernier cas, l'alcool formé fournit un dibromure cristallisé (F. 132°). On a agité ce carbure en léger excès avec une solution aqueuse froide de chlorurée à 8 pour 100 acidulée par l'acide acétique. Par épuisement à l'éther, on obtient une solution éthérée de la chlorhydrine du phénylvinylglycol que l'on a utilisée telle quelle.

2° *Action de la potasse sur la chlorhydrine du phénylvinylglycol et constitution de l'époxyde formé.* — La solution éthérée ci-dessus, séchée sur SO^4Na^2 sec, est agitée pendant 12 heures avec un excès de KOH en poudre. On décante et évapore. Le résidu distillé dans le vide constitue l'époxyde correspondant, Eb_{16} = 99-101° [4], $n_D^{19°,5} = 1,544$. L'hydrogénation catalytique de cet époxyde sur Ni de Raney (platiné à 5 pour 100 d'après Delépine) fournit un alcool qu'on a identifié par son nitrobenzoate (F. 58°) avec le phényl-1 butanol-1 $C^6H^5-CHOH-CH^2-CH^2-CH^3$ provenant de l'action de $BrMgC^3H^7$ sur le benzaldéhyde. D'autre part, en déshydrogénant par catalyse à 280-300° sur Cu, l'alcool provenant de la réduction de l'époxyde, il se forme quantitativement une cétone qu'on a identifié par sa semicarbazone (F. 191°) avec la phényl-1 butanone-1 préparée synthétiquement.

3° *Isomérisation de l'oxyde de phénylbutadiène.* — On fait passer les vapeurs d'époxyde (sous 16^mm^ vers 250°), sur la terre d'infusoire. On obtient avec un rendement de 70 pour 100 un produit, Eb_{16} : 115-118°; $n_D^{19°,5} = 1,558$, réduisant le nitrate d'argent ammoniacal et fournissant une semicarbazone (F. 212°) et un oxime (F. 112°) qu'on identifie avec la semicarbazone et l'oxime d'aldéhyde du phénylcrotonique décrits par Tiffeneau et Weill [1].

Conclusion. — La fixation de ClOH sur le phénylbutadiène, par action de la chlorurée, s'effectue sur la double liaison voisine du phényle avec formation d'une chlorhydrine du phénylvinylglycol. L'époxyde correspondant, obtenu par action de la potasse sur cette chlorhydrine, s'isomérise par migration du phényle (ou du vinyle) en phénylcrotonaldéhyde.

---

(3) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 508.

(4) Muskat et Grimsley (*loc. cit.*), qui ont préparé cet époxyde par KOH sur la chlorhydrine obtenue en faisant agir ClOH sur le phénylbutadiène, ont constaté le même point d'ébullition.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de* $BrMgC^2H^5$ *et de* Br^2Mg *sur l'oxyde de diméthylstyrolène.* Note de MM. **Miguel Poctivas** et **Bianca Tchoubar**, présentée par M. Auguste Béhal.

On sait que dans l'action des organomagnésiens sur les époxydes, deux modes réactionnels peuvent se produire : l'un dans lequel l'addition du radical de l'organomagnésien s'effectue, dès l'ouverture de l'anneau époxydique, avec fixation sur le carbone privé d'électrons, c'est-à-dire sur le carbone dont la liaison avec l'oxygène est rompue; l'autre dans lequel cette addition est consécutive à l'isomérisation de l'époxyde en aldéhyde ou en cétone, et par conséquent avec fixation du radical sur le carbone porteur de l'oxygène cétonique ou aldéhydique. Toutefois on ne connaît jusqu'ici qu'un trop petit nombre de faits et il n'est pas possible de prévoir par avance le sens de la réaction. On sait seulement que le second mode réactionnel peut dépendre de la facilité d'isomérisation de l'époxyde ([1]) et aussi du rôle joué dans ces réactions par l'éthérate $MgX^2(C^2H^5)^2O$ qu'on admet toujours présent dans les organomagnésiens.

Nous avons entrepris l'étude de l'action de $BrMgC^2H^5$ sur l'époxyde dérivé du diméthylstyrolène $C^6H^5—CH=C(CH^3)^2$, époxyde dont on sait qu'il est susceptible, suivant les conditions opératoires, de s'isomériser soit en phényldiméthylacétaldéhyde (transposition semihydrobenzoïnique) ([2]), soit en phényl-2 butanone-3 (transposition semipinacolique) ([3]).

M. Tiffeneau et Mlle Lévy ([4]) ont déjà étudié le comportement de cet époxyde en présence de $BrMgC^6H^5$ et ces auteurs ont observé la formation de l'alcool tertiaire $(C^6H^5)^2CH—C(OH)(CH^3)^2$, ce qui montre que la réaction s'est effectuée d'après le premier mode exposé ci-dessus. Toutefois, dans nos recherches, nous avons tenu à examiner préalablement un point que ces auteurs avaient laissé de côté, à savoir l'action de l'éthérate de Br^2Mg sur cet époxyde. Nous avons constaté que, sous l'influence de ce réactif et en chassant le solvant éthéré pour terminer la réaction, c'est-à-dire sans dépasser 100°, l'oxyde de diméthylstyrolène est transformé, pour la plus grande part (90 pour 100), en phényldiméthylacétaldéhyde et, pour le reste, en

([1]) *Bull. Soc. Chim.*, 45, 1929, p. 383.

([2]) Tiffeneau et Orekhoff, *Bull. Soc. Chim.*, 29, 1921, p. 816.

([3]) J. Levy et Tabart, *Bull. Soc. Chim.*, 49, 1931, p. 1784.

([4]) Dans le cas de l'action du même réactif $BrMgC^2H^5$ sur l'oxyde de tétraméthyléthylène et $BrMgC^2H^5$ il y a (Norton et Hass, *Am. chem. Soc.*, 58, 1936, p. 2147) isomérisation préalable et formation de $(CH^3)^3C—C(OH)(CH^3)(C^2H^5)$.

phényl-2 butanone-3, ce qui implique que lorsqu'on fait agir $BrMgC^2H^5$ sur le même oxyde, s'il y avait intervention préalable de l'éthérate avec isomérisation de l'époxyde, on devrait obtenir, comme produit principal, un alcool secondaire, le phényl-2 méthyl-2 pentanol-3 $C^6H^5(CH^3)^2C-CHOH-C^2H^5$ (I), et accessoirement l'alcool tertiaire $C^6H^5(CH^3)CH-C(OH)(CH^3)(C^2H^5)$ (II).

Or, dans l'action de $BrMgC^2H^5$ sur l'oxyde de diméthylstyrolène, nous avons obtenu en proportions sensiblement identiques deux alcools ([5]) qui sont différents de ceux formulés ci-dessus : l'un est secondaire, le phényl-1 diméthyl-2.2 butanol-1, $C^6H^5-CHOH-C(CH^3)^2-C^2H^5$ (III) et l'autre tertiaire, le phényl-3 méthyl-2 pentanol-2, $C^6H^5(C^2H^5)CH-C(OH)(CH^3)^2$ (IV). Ces alcools ($Eb_{15} = 119\text{-}128°$) ont été caractérisés en oxydant leur mélange par l'acide chromique, ce qui fournit de l'aldéhyde et de l'acide benzoïque provenant du premier alcool et de la propiophénone provenant du second, alors que l'oxydation chromique des alcools isomères (I) et (II), que nous avons préparés par synthèse, ne nous a fourni exclusivement que de l'acétophénone, non constatée dans l'oxydation précédente.

Les alcools (III) et (IV) ne peuvent provenir que des deux réactions suivantes qui s'accomplissent l'une et l'autre suivant le premier mode réactionnel exposé ci-dessus (addition directe) et qui résultent de ce que la rupture de l'anneau époxydique s'est effectuée dans les deux sens, en partie du côté des deux méthyles (a) avec formation de l'alcool (III) et en partie du côté du phényle (b) avec formation de l'alcool (IV)

$$C^2H^5-\underset{\displaystyle C^6H^5}{CH}-C(OH)(CH^3)^2 \xleftarrow{(b)} C^6H^5-\underset{(b)\;O\;(a)}{CH-C(CH^3)^2} \xrightarrow{(a)} \underset{\displaystyle C^6H^5}{CHOH}-C(CH^3)^2C^2H^5.$$

On peut donc conclure que, si l'organomagnésien $BrMgC^2H^5$ est constitué, comme l'admettent Jolibois ainsi que Schlenk et Bergmann, par un mélange en équilibre

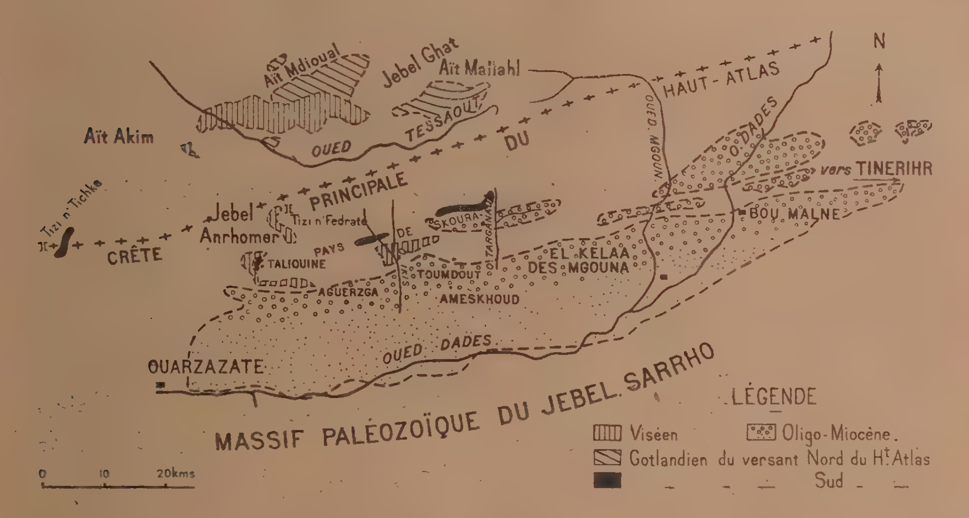
$$BrMgC^2H^5\ (41\,\%) \rightleftharpoons Mg(C^2H^5)^2\ (29{,}5\,\%) + Br^2Mg\ (29{,}5\,\%),$$

la vitesse de réaction de $BrMgC^2H^5$ ou de $Mg(C^2H^5)^2$ est plus grande que celle de Br^2Mg, puisque l'action de ce dernier aurait dû se traduire par une isomérisation de l'époxyde avec formation des alcools (I) et (II) dont nous n'avons pas pu caractériser la présence.

([5]) Ce point acquis, il restera à étudier, comme nous l'avons entrepris récemment, comment se comporte la réaction si l'on fait agir $BrMgC^2H^5$ sur l'époxyde en présence d'un grand excès de Br^2Mg.

GÉOLOGIE. — *L'Oligo-Miocène du versant Sud du Haut-Atlas marocain.* Note (¹) de M. **Édouard Roch**, présentée par M. Charles Jacob.

L'Oligo-Miocène, défini il y a 15 ans environ sur le versant nord de la chaîne (²), est représenté aussi sur le versant sud. J'en ai suivi les affleurements depuis la région de l'Ouarzazate jusqu'à celle de Tinerihr, soit sur plus de 120^{km} (voir la figure ci-dessous).



Je rappelle que, sous le nom d'Oligo-Miocène, on désigne une formation épaisse de 200^{m} au moins, détritique, gréseuse et conglomératique, aux éléments unis par un ciment rose; elle est d'origine continentale et provient du démantellement du Haut-Atlas en voie de surrection.

L'Oligo-Miocène du versant sud est nettement engagé dans les plis : j'ai reconnu trois groupes de synclinaux principaux, non compté l'immense affleurement qui s'étend jusqu'au Jebel Sarrho.

Voici les points sur lesquels je désire attirer l'attention :

1° *Discordance.* — Entre l'Oued Dadès et Tinerihr, on observe d'une

---

(¹) Séance du 12 juillet 1937.

(²) Voir les principales références bibliographiques *in* L. Moret et Ed. Roch, *A propos de la formation attribuée à l'Oligo-Miocène dans l'Atlas de Marrakech* (*C. R. S. Géol. Fr.*, fasc. 15, 4 décembre 1933, p. 238).

façon particulièrement nette l'Oligo-Miocène reposant en couches presque horizontales sur la tranche des assises jurassiques, crétacées et éocènes. On voit aussi la même discordance très franche au pied des montagnes de Skoura, dans la vallée de l'Oued Targanada par exemple.

2° *Variations de faciès.* — Lorsque, près d'Aguerzga, on suit vers le Sud les couches conglomératiques, relevées à la verticale contre la montagne, on constate qu'elles passent latéralement à des grès de plus en plus fins, puis à des marnes rouges dont le faciès est voisin de celles du Crétacé. Cette observation m'autorise à rapporter au moins provisoirement à l'Oligo-Miocène toutes les couches rutilantes de la grande plaine du Dadès.

Age de la formation. — Il n'est pas encore possible de le préciser. J'ai bien découvert au sein des grès, près de Toumdout, des argiles vertes et rouges à gypse, associées à des calcaires lacustres, crayeux, blancs, à Planorbes, Limnées et *Helix;* les coquilles sont malheureusement écrasées au point d'empêcher toute détermination spécifique. D'autre part, M. Staquet m'a rapporté d'Aguerzga, des empreintes végétales.

On sait, par les travaux de MM. C. Arambourg et L. Moret ([3]) que la série phosphatée marine monte jusque dans le Bartonien inférieur. Or, au-dessus de la table calcaire qu'il constitue, j'ai observé des marnes et des grès rouges, des conglomérats à ciment violacé renfermant aussi bien des éléments de Paléozoïque que des calcaires secondaires. Dans la région comprise entre le Dadès et Tinerihr, ils sont épais de 60^m environ. Ils représentent sans doute une partie de l'Éocène supérieur. C'est au-dessus, et séparé d'eux par une discordance, que commence l'Oligo-Miocène.

Origine des cailloutis. — Le Haut-Atlas n'a pas seul été à l'origine des graviers de *piedmont*. Au Sud de Timatraouine, dans la région de Bou Malne, des poudingues à éléments dominants de roches éruptives n'ont été formés certainement qu'aux dépens du Jebel Sarrho, puisque ici le Haut-Atlas est entièrement constitué par les calcaires du Lias.

GÉOLOGIE. — *Sur la présence du Pliocène à l'île Malekula (Nouvelles-Hébrides).* Note de MM. **René Abrar** et **Edgar Aubert de la Rüe**.

A peu près au centre de la partie la plus étroite de l'île Malekula, sur la rive gauche de la rivière Nua qui aboutit à la baie de Norsup, à 8^{km} environ

([3]) C. Azambourg, *Nouvelles observations sur la série phosphatée* (*C. R. S. Géol. Fr.*, fasc. 12, 21 juin 1937, p. 183).

à l'ouest de cette baie, l'un de nous ([1]) a reconnu en 1934 la présence d'une falaise de 15 à 20^m de hauteur constituée par des dépôts argilo-sableux gris contenant quelques galets volcaniques. Une photographie de ce point fait ressortir assez nettement une certaine stratification et un pendage d'environ 20° sensiblement Est.

A la cote +35, à la base des dépôts argilo-sableux, au niveau de la rivière existe un riche niveau fossilifère caractérisé par *Marginopora vertebralis* Q. et G., Foraminifère vivant actuellement dans la région. La faune de Mollusques comprend de nombreuses espèces actuelles :

Circe scripta L., *Meretrix picta* Lmk., *M. philippinarum* Hanl., *Solecurtus albus* Q. *et* G., *Martesia striata* L,, *Strombus terebellatus* Sow., *S. variabilis* Sow., *S. minimus* L., *S. floridus* Lmk., *S. canarium* L., *Cypræa gangrenosa* Sol., *Mitra exasperata* Gmelin, *Triton chlorostomus* Lmk., *Nassa horrida* Dhr., *Peristernia ustulata* Reeve, *Drillia unizonalis* Lmk., *D. brevicaudata* Reeve.

D'autres espèces sont très voisines des formes actuelles, mais ne paraissent pas absolument identiques :

Leda aff. *crispa* Hds., *Cardium* aff. *fornicatum* Sow., *C.* aff. *australe* Sow., *Tellina* aff. *striatula* Lmk., *Natica* aff. *asellus* Reeve, *Bittium* aff. *granarium* Knr., *Strombus* aff. *gibberulus* Lmk., *S.* aff. *hæmatostoma* Reeve, *Mitra* aff. *variegata* Reeve, *Conus* aff. *achatinus* Chemn., *C.* aff. *sugillatus* Reeve, *Drillia* aff. *brevicaudata* Reeve, *Bulla* cf. *australis* Q. *et* G., *Atys* aff. *elongata* A. Ad.

On rencontre également des formes du Pliocène de Java :

Strombus gendiganensis Martin, *Nassa Verbeeki* Martin, *Conus odengensis* Martin.

Nassa Verbeeki est très commune et représentée par des formes peu ornées, souvent presque lisses.

Enfin trois espèces paraissent nouvelles et assez éloignées des formes connues : *Cerithium* sp., *Bittium* sp., *Strombus* sp. du groupe de *columba* Lmk.

La présence de nombreuses espèces actuelles, et de formes affines à des espèces actuelles, mais non identiques, associées à des espèces du Pliocène de Java permet d'attribuer sans trop d'incertitude, le gisement de la rivière Nua au Pliocène. Plus en amont du gisement, ces mêmes dépôts peuvent être suivis pendant quelques centaines de mètres sur les deux rives

---

([1]) E. AUBERT DE LA RÜE.

de la rivière, mais ils sont moins fossilifères. Au delà, vers l'amont apparaissent les roches éruptives, gabbros et andésites, formant le substratum.

En aval du gisement, la vallée est ouverte dans des calcaires coralliens soulevés.

Les dépôts pliocènes étudiés dans la présente Note sont essentiellement différents, tant au point de vue de la forme qu'aux points de vue lithologique et mode de gisement, des couches probablement miocènes antérieurement signalées aux îles Epi et Malakula (²).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Pulsations complexes du courant d'action provoquées chez* Nitella (*Characées*) *par l'action de certaines substances-tampons.* Note de M. **Daniel Auger**, présentée par M. Marin Molliard.

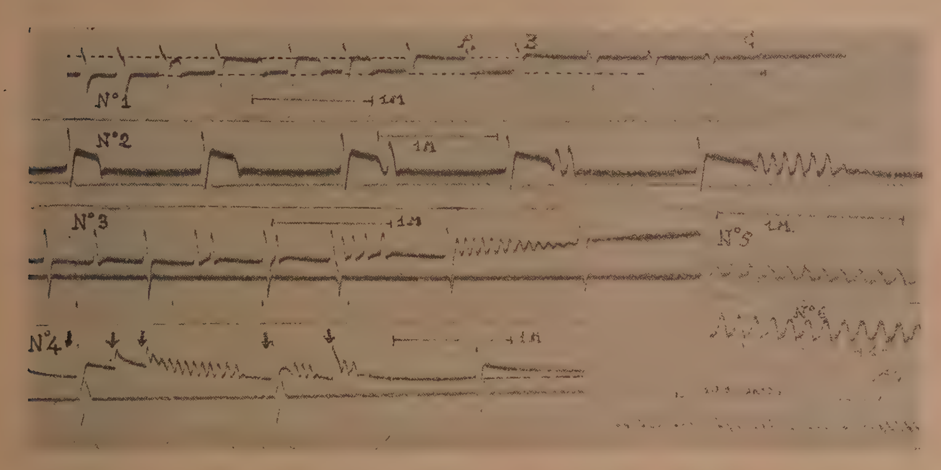
Nous avons signalé (¹) la profonde analogie existant entre le phénomène rythmique décrit par W. J. Osterhout et S. E. Hill (²) sur *Nitella mucronata* et celui que nous avons trouvé sur les Characées soumises à un courant constant intense. Nous avons montré que la phase transitoire de la variation rythmique de potentiel engendrée localement sous la cathode, correspondait, non pas à une dépolarisation, mais, au contraire, à une repolarisation brusque et peu durable. Dernièrement nous avons retrouvé ce phénomène des pulsations complexes et rapides des auteurs américains, mais avec une technique simplifiée qui nous permet d'apporter un complément d'information; il suffit de placer sur l'entre-nœud de *Nitella translucens* une goutte d'eau contenant une certaine quantité de citrate, de tartrate, d'oxalate ou de bicarbonate de sodium, pour observer la naissance en ce point d'une série de variations négatives. Voici comment le phénomène se déroule : 1° le potentiel de l'électrode au point citraté a une légère tendance à devenir positif, par rapport aux autres points de l'entre-nœud; puis il devient graduellement légèrement négatif; 2° une série banale de courants d'action apparaît comme dans le cas d'une excitation chimique quelconque, ces courants d'action se propageant tout le long de la cellule, à une cadence de deux ou trois par minute. Nous avons eu la précaution de

(²) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1951-1953.

(¹) D. Auger et P. Auger, *C. R. Soc. Biol.*, 123, xxxiii, 1936, p. 892.

(²) W. J. V. Osterhout et S. E. Hill, *Journal of General Physiology*, 18, iv, 1935, p. 499.

placer au voisinage un deuxième circuit de mesure qui nous permet de constater si les variations électriques observées sont locales, ou si elles se transmettent à distance. Si la dose de citrate est faible, le phénomène ne se développe pas plus avant, mais si la dose est suffisante, nous voyons apparaître après le courant d'action normal un potentiel retardé d'une allure toute particulière : le potentiel reste négatif pendant plusieurs dizaines de secondes, puis revient brusquement au zéro, avec même un léger crochet positif (*fig.*, n° 1). Le phénomène peut évoluer de plusieurs



Nos 1, 2 et 3, évolutions des pulsations complexes provoquées par le citrate chez *Nitella translucens*. N° 4, les flèches indiquent le moment où l'on a porté l'excitation électrique brève. N° 5, pulsations produites par le courant constant. N° 6, pulsations régulières provoquées par le citrate. N° 7, pulsations rapides provoquées par le courant chez *Nitella stelligera*. Les traits noirs qui sont placés sur les figures représentent une minute.

façons : 1° Le temps pendant lequel le potentiel reste négatif s'accroît de plus en plus; ce dernier peut même rester négatif jusqu'à la pulsation suivante dont la phase ascendante est alors fort réduite, comme on peut le voir en A (*fig.*, n° 1). Le potentiel se fixe enfin au niveau négatif, comme on peut le voir en B (*fig.*, n° 1). 2° Le plus souvent, le retour vers le zéro du potentiel retardé est marqué par une série d'oscillations négatives locales en nombre croissant (*fig.*, n° 2). Le phénomène se termine lorsque le potentiel est devenu tout à fait négatif après une série d'ondes de plus en plus amorties (*fig.*, n° 3). Comme on le voit, il y a deux états stables du potentiel : l'un au même niveau de polarisation que les autres parties de l'entre-nœud, l'autre aux deux tiers (en moyenne) de la dépolarisation

totale : entre ces deux états stables, le potentiel peut osciller régulièrement. Si la dose de citrate est très forte, c'est d'emblée que le premier courant d'action provoque la dépolarisation totale. L'état instable du protoplasme est lié à un potentiel négatif plus ou moins important et caractérisé par une grande sensibilité au courant électrique : une excitation d'un centième de volt est suffisante pour provoquer une série d'ondes locales plus ou moins durables; généralement, ce n'est qu'un certain temps après le courant d'action qu'on observe cette hypersensibilité. L'examen de la figure, n° 4, montre que : la deuxième excitation après le déclenchement du courant d'action n'a pas provoqué une série d'ondes, mais que la troisième a produit quinze ondes locales; la quatrième excitation a produit un courant d'action suivi de trois ondes locales; la cinquième, trois ondes locales sans courant d'action et l'on peut voir que la dernière onde négative provenant de la seule action du citrate a fourni un potentiel retardé, qui n'est suivi d'aucune oscillation; il a manqué au phénomène, pour être semblable au précédent, le léger coup de pouce de l'excitation électrique. Si nous comparons les pulsations rapides provoquées par le citrate à celles que provoque le courant constant, nous voyons que le citrate donne des ondes qui présentent un angle vif à leur base, tandis que celles que provoque le courant constant ont l'angle vif à leur sommet (*fig.*, n°s 5 et 6). De même, le potentiel final est toujours négatif pour le citrate et positif pour le courant constant, ce qui correspond, dans les deux cas, à un état perméable du protoplasme.

Chez *Nitella stelligera*, l'oscillation se fait à un rythme extrêmement rapide (*fig.*, n° 7) jusqu'à 138 par minute. Le phénomène ne dure alors que quelques minutes.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Uréides et urée libre, dégradation des purines chez le* Soja hispida *Mnch.* Note de MM. **Robert Échevin** et **Arthur Brunel**, présentée par M. Richard Fosse.

L'isolement de l'urée à partir des végétaux supérieurs, réalisé par R. Fosse en 1916, a donné lieu à un certain nombre de recherches sur la répartition de cette amide dans les organes et sur son évolution au cours de la végétation. En 1930, G. Klein et K. Tauböck, se basant sur de nombreux essais qualitatifs, établissent la large répartition de l'urée libre chez les Gymnospermes, les Monocotylédones et les Dicotylédones. En 1931, ces deux auteurs reviennent sur leurs premiers résultats et sont amenés à

penser qu'à côté de l'urée libre les végétaux renfermeraient le plus souvent de l'urée dissimulée sous forme d'uréides.

Dans deux Notes antérieures nous avons montré que l'urée libre n'existe ni chez le Lupin, ni chez la Nielle, mais que, par contre, on y rencontre les deux uréides glyoxyliques, l'allantoïne et son dérivé l'acide allantoïque, découvert en 1926 par R. Fosse dans les feuilles d'*Acer pseudoplatanus*.

L'extrême facilité avec laquelle l'acide allantoïque se scinde en urée suffit à expliquer que Klein et Tauböck aient rencontré cette amide chez le *Soja;* nous allons voir en effet que cette espèce ne renferme pas d'urée libre, mais d'importantes quantités d'acide allantoïque.

Dans les deux tableaux ci-joints figurent les teneurs en azote et les activités enzymatiques de différentes récoltes fournies par deux séries de cultures pures de *Soja*, sur eau distillée; les déterminations ont été faites soit sur la plante entière, soit sur les cotylédons (C), soit sur la plantule privée des cotylédons (R).

		100 germinations de 16 jours.					
		A l'obscurité.			A la lumière.		
	100 graines.	C.	R.	Plante entière.	C.	R.	Plante entière.
Substance sèche (en g.)	21	12,080	5,8	17,880	11,175	6,875	18,050
N total (en mg.)	1553,3	985,5	464,5	1450	983	516,6	1499,6
N de l'ammoniac	4,9	6,7	10	16,7	3,3	4,6	7,9
N des amides	14,7	89,5	138,8	228,3	93,2	131,8	225
N purique	0	12,3	4,9	17,2	2,3	5,4	7,7
N de l'allantoïne	0,3	14,8	18,6	33,4	11,4	21,2	32,6
N de l'acide allantoïque	0,7	18,1	43,1	61,2	15,1	34,2	49,3
N de l'urée	0	0	0	0	0	0	0
		Activité enzymatique.					
Uricase	31,5	15,8	7,7	23,5	7,5	7,1	14,6
Allantoïnase	809	689	301	990	623	282	905
Allantoïcase	0	positive	positive	positive	positive	positive	positive
Uréase	14700	9479	3389	12868	9128	3732	12860

L'urée n'existe ni dans la graine ni dans les germinations. L'azote des deux uréides glyoxyliques représente environ 6 pour 100 de l'azote total; il s'accumule, ainsi que l'azote purique, surtout dans les germinations à l'obscurité.

La dégradation enzymatique de l'azote purique n'était connue jusqu'ici

chez les végétaux supérieurs, que jusqu'au stade acide allantoïque. L'étude des propriétés enzymatiques des germinations montre que cette dégradation peut aller jusqu'à l'ammoniac. En effet, alors que la graine de *Soja* ne possède aucune action sur l'acide allantoïque, nous avons constaté que les germinations renferment l'*allantoïcase*, hydrolase qui dégrade l'acide allantoïque en urée et acide glyoxylique, l'urée étant ensuite transformée en ammoniac par l'uréase.

	100 germinations de					
	24 heures.	48 heures.	72 heures.	96 heures.		
				C.	R.	Plante entière.
Substance sèche (g.)	19,8	19,3	19,35	18	1,333	19,333
N total (mg.)	1330,5	1322,2	1361,7	1290,4	106,9	1397,3
N de l'ammoniac	4,2	5,4	5,6	3,4	1,2	4,6
N des amides	5,6	6,6	42,5	23,5	15,5	39
N purique	7,8	7,6	15,8	7,1	0,3	7,4
N de l'allantoïne	0,5	1	1,9	2,5	0,9	3,4
N de l'acide allantoïque	1,5	1,9	5,3	5,9	3,7	9,6
N de l'urée	0	0	0	0	0	0
	Activité enzymatique.					
Uricase	60	77	97	65	1,5	66,5
Allantoïnase	818,5	971	980	912	90,5	992,5
Allantoïcase	positive	357	298	203	–	203
Uréase	15342	15082	15083	13973	1191	15164

Les résultats fournis par la seconde série de cultures conduisent aux mêmes conclusions; ici encore on constate l'absence d'urée; l'allantoïne et l'acide allantoïque augmentent d'une manière continue du premier au quatrième jour de la culture et l'activité de l'allantoïcase est beaucoup plus grande que dans les germinations de 16 jours.

En résumé, chez le *Soja*, la dégradation de l'azote purique s'effectue par voie enzymatique d'après le schéma suivant :

$$\text{purines} \xrightarrow{\text{purinoxydases}} \text{acide urique} \xrightarrow{\text{uricase}} \text{allantoïne} \xrightarrow{\text{allantoïcase}} \text{acide allantoïque} \xrightarrow{\text{allantoïcase}}$$
$$\text{acide glyoxylique, urée} \xrightarrow{\text{uréase}} \text{gaz carbonique et ammoniac.}$$

La présence de l'*allantoïcase*, nouvel enzyme des végétaux supérieurs, montre que l'urée peut se former aux dépens de l'acide allantoïque; la transformation rapide de l'urée en ammoniac, par l'uréase, explique qu'on ne rencontre pas la carbamide à l'état libre dans les germinations de *Soja*.

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur le papillotement en vision latérale.* Note de MM. **Yves Le Grand** et **Eugène Geblewicz**, transmise par M. Charles Fabry.

L'un de nous [1] avait signalé certains phénomènes accompagnant la vision latérale de sources périodiques lorsque la fréquence reste en dessous de la valeur critique de fusion. Nous avons entrepris une étude expérimentale de ces effets; ils semblent se présenter avec le plus de netteté quand la source possède un grand diamètre apparent (8° dans nos expériences) et quand le centre de son image rétinienne tombe à 15° environ du point de fixation à l'opposé de la tache aveugle; nous opérons en vision monoculaire et sans pupille artificielle. Le papillotement est obtenu par rotation d'un disque à secteurs dans le plan duquel se forme l'image d'un filament rectiligne alimenté par du courant continu. Pendant une demi-période la brillance reste nulle, et elle possède la valeur B pendant la demi-période suivante; la brillance moyenne est donc B/2.

1° *Disparition du papillotement.* — Le papillotement semble cesser au bout d'un temps t fonction de la brillance B et de la fréquence N (nombre d'interruptions par seconde). Dans le tableau ci-dessous, les valeurs de t sont données en secondes pour deux niveaux de lumière blanche : 620 et 3,2 bougies par mètre carré. Ces résultats concernent un seul sujet, et chaque nombre est la moyenne de 5 mesures. Pour l'autre sujet, les résultats sont analogues, mais moins cohérents. Les mesures relatives aux faibles fréquences en grande brillance sont incertaines; il est en effet difficile d'assurer l'immobilité de l'œil pendant une demi-minute, et en outre on est gêné par la lumière diffusée sur la fovéa et ses alentours, lumière dont le papillotement persiste après stabilisation du champ latéral.

N...........		8	10	12	14	16,7	20,8	24,8	29,2	33,3	41,7	50	58,3
B = 620	t...	33	31	28	23	20	15	12,8	11,8	10	8,2	5,4	4,2
	Nt.	264	310	336	322	334	312	320	344	333	342	270	245
B = 3,2	t...	18	16	14	11	9,8	5,6	3,6					
	Nt.	144	160	168	154	163	117	90					

On remarquera que le produit Nt reste à peu près constant, sauf si la fréquence est trop basse ou si au contraire elle approche de la valeur cri-

(1) Y. Le Grand, *Comptes rendus*, **204**, 1937, p. 1590.

tique; cela signifie que le papillotement cesse au bout d'un certain nombre *total* d'interruptions, nombre indépendant de la fréquence mais fonction de la brillance : 330 et 160 environ pour le sujet et les niveaux considérés.

2° *Disparition de la couleur.* — Si la source papillotante est colorée, la saturation semble en décroître très vite; ainsi le rouge vif fourni par le filtre Wratten 25 paraît orangé, puis jaunâtre. Au bout de quelques secondes la perte de saturation peut même être *totale* si les conditions sont convenables : brillance B de l'ordre de 300 bougies par mètre carré, adaptation diurne, fréquence comprise entre 40 et 50 par seconde. La source paraît alors blanche, ou plutôt revêt un aspect gris et brillant assez spécial. Seule la lumière diffusée qui entoure l'image de la source conserve sa couleur.

L'étude de ces phénomènes est facilitée par le dispositif suivant : le champ expérimental reçoit tour à tour la lumière papillotante P et une lumière stable S de même composition spectrale; un champ témoin T placé juste au-dessus du champ expérimental reçoit un éclairage permanent. En faisant alterner P et S, on constate que P semble blanc et S d'un rouge plus saturé que T : pendant le régime P, il y a donc eu inhibition temporaire et *repos* du système chromatique. On peut remarquer aussi que les phénomènes de disparition du papillotement et de la couleur ne sont pas liés l'un à l'autre : le papillotement réapparaît chaque fois que P vient remplacer S, tandis que la perte de couleur reste acquise ou même s'accroît.

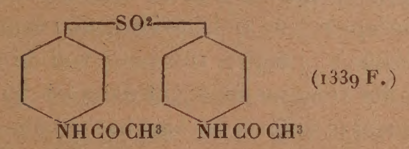
Nous avons essayé d'éclairer le champ témoin T avec une lumière blanche telle que T et P semblent de même aspect; il faut pour cela placer devant la lampe de T un filtre bleu tel que la température de couleur de la lumière transmise soit voisine de 5300° absolus. Il est remarquable que le *blanc physiologique* ainsi défini soit le même quelle que soit la composition spectrale de la lumière papillotante; on arrive au même aspect final en partant de lumières rouge, verte, jaune, etc., ou simplement de la lumière des lampes à incandescence, qui paraît jaune en régime stable à côté du blanc obtenu par papillotement.

Le papillotement en vision latérale réalise donc aux brillances élevées et d'une façon complète ce que l'adaptation produit partiellement aux brillances faibles : la disparition de la couleur. Dans ce dernier cas on invoque le fonctionnement des bâtonnets. On pourrait de même supposer que notre phénomène est dû à une inhibition des cônes et à la vision pure des bâtonnets, mais il semble prématuré de tenter une explication cohérente.

CHIMIOTHÉRAPIE. — *Chimiothérapie de l'infection pneumococcique par la di-(p-acétylaminophényl)-sulfone* (1399 F.). Note de M. **Ernest Fourneau**, M. et M[me] **Jacques Tréfouël**, MM. **Federico Nitti** et **Daniel Bovet**, présentée par M. Louis Martin.

En poursuivant nos essais sur l'action protectrice des dérivés sulfurés et sulfonés organiques dans divers types de septicémies expérimentales, nous avons observé les effets particulièrement brillants de la di-(*p*-acétylamino-phényl)-sulfone (1399 F.) dans l'infection pneumococcique de la souris; ce sont ces résultats que nous nous proposons de rapporter brièvement ici.

Le dérivé étudié se rattache à la série des diphénylsulfones dont l'activité antistreptoccique et antipneumococcique a été récemment décrite à la fois par nous-mêmes (¹) et par G. A. Buttle (²). La synthèse de la di-(*p*-acétyl-minophényl)-sulfone a été réalisée, en premier lieu par Fromm et Wittmann (³) en 1908. Ce produit se présente sous la forme d'une poudre cristalline fondant à 282°, sa formule développée correspondant à



La toxicité du 1399 F. est très faible : 200^{mg} pour 20^{g} sont encore, par voie buccale, parfaitement tolérés et ne provoquent aucun symptôme d'intoxication chez la souris. L'acétylation se trouve ainsi avoir fortement diminué la toxicité de la di-(*p*-aminophényl)-sulfone (1358 F.), ce dernier produit provoquant déjà des symptômes d'intoxication à la dose de 5^{mg} pour 20^{g}, chez la souris. Le 1399 F. est encore mieux supporté par la souris que le *p*-aminophénylsulfamide (1162 F.) dont la dose maxima tolérée est située aux environs de 50^{mg}.

De même que plusieurs des dérivés sulfamidés, sulfurés et sulfonés organiques dont les actions thérapeutiques ont été décrites depuis quelques années, le 1399 F. possède une action très intense sur l'infection streptococcique. En valeur absolue les doses actives sont environ dix fois plus faibles pour le 1399 F. que pour le *p*-aminophénylsulfamide. 0^{mg},2 par 20^{g}

(¹) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1763.

(²) G. A. Buttle, D. Stephenson, S. Smith, T. Dewing, G. E. Foster, *Lancet*, 232, 1937, p. 1331.

(³) *Ber. d. deutschen chem. Ges.*, 41, 1908, p. 2264.

de 1399 F. ont protégé les souris dans plusieurs de nos expériences aussi bien que 2^{mg} de 1162 F. pour une souris de 20^{g}. Le 1399 F. manifeste ainsi une activité égale à celle de la di-(*p*-nitrophényl)-sulfone (1357 F.), et notablement plus faible que celle de la di-(*p*-aminophényl)-sulfone (1358 F.).

Toutefois, ce n'est pas principalement l'activité antistreptococcique du 1399 F. qui a retenu notre attention, mais les résultats que nous avons pu enregistrer en l'expérimentant dans les septicémies à pneumocoques de la souris.

On sait que le *p*-aminophénylsulfamide exerce déjà, soit *in vitro* [4], soit *in vivo* [5], une certaine action protectrice vis-à-vis de l'infection pneumococcique. Cette action toutefois est limitée, n'étant vraiment nette que vis-à-vis de doses faibles de pneumocoques et n'apparaissant d'autre part qu'avec de fortes doses de médicament.

1^{mg} de 1399 F. pour une souris de 20^{g} exerce déjà le même pouvoir protecteur que 10^{mg} de 1162 F., l'efficacité thérapeutique du produit se manifestant ainsi à des doses qui sont au moins 200 fois inférieures à la dose maxima tolérée. En augmentant la dose on constate un accroissement considérable de l'effet thérapeutique qui devient, non seulement plus constant dans une même expérience (jusqu'à 100 pour 100 de survie dans certains essais alors que tous les témoins meurent dans les 36 heures), mais aussi plus régulier en ce sens que différentes souches de pneumocoques appartenant à divers groupes y sont également sensibles. Dans l'ensemble les résultats sont très supérieurs par leur régularité et par l'étendue du coefficient thérapeutique, à ceux que l'optoquine et les sels d'or, que nous avons parallèlement étudiés, permettent d'obtenir.

L'activité antipneumococcique de la (di-*p*-acétylaminophényl) sulfone (1399 F.) réalise contre cette infection une protection aussi efficace que celle que les dérivés sulfamidés ont permis d'obtenir au cours des infections streptococciques; les indications que nous avons recueillies nous paraissent pleines de promesses parce que, pour la première fois, il nous est apparu possible d'obtenir, à coup sûr, une protection au cours des infections pneumococciques expérimentales.

La séance est levée à 15^{h}10^{m}.

E. P.

---

(4) F. Nitti, D. Bovet et F. Depierre, *C. R. Soc. Biol.*, 124, 1937, p. 16.
(5) S. M. Rosenthal, *Publ. Health Reports*, 52, 1937, p. 48.